



# 半導体製造工程における汚染解析および汚染制御技術に関する研究

著者	白水 好美
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00127521">http://hdl.handle.net/10097/00127521</a>

氏名	しらみず よしみ 白水 好美
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 技術社会システム専攻
学位論文題目	半導体製造工程における汚染解析および汚染制御技術に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 須川 成利 東北大学教授 長平 彰夫 東北大学教授 中村 健二 東北大学教授 寺本 章伸 東北大学准教授 黒田 理人

## 論文内容要約

現代社会のほぼすべての活動がエレクトロニクスで制御されている。半導体の発明から1世紀あまりで、マイクロエレクトロニクス、ナノエレクトロニクスの時代に突入し、微細化で性能、消費電力、容量、コストが驚異的に改善されていく。これにより歩留低下要因として、パーティクルのみならず金属汚染及び有機無機分子汚染の制御が世代を増すごとに必要となってきた。この傾向は1990年代以降に特に強くなってきた。エレクトロニクスの進化と呼応するようにクリーンルーム技術が開発される。歩留改善のために制御すべきパーティクルの粒径は益々小さくなり、加えて金属元素、有機分子、無機分子汚染除去も必要となってきたためである。これらの汚染を低減するための施策として、クリーンルームのみならずウェーハなどの材料、薬品、材料ガス、純水の純度向上が必要となってきた。このように、半導体デバイスの開発には汚染制御技術の開発が必須であった。汚染制御技術の発展があったからこそ先端半導体デバイスの開発ができたといっても過言でない。歩留改善を目的として、汚染とデバイス特性劣化の研究は1980年代ごろから盛んになった。これらの結果から、汚染制御レベルを決めていた。金属汚染に関しては、東芝の山部らが初めて金属汚染がゲート酸化膜耐圧に影響を与えると述べている。これが金属汚染の研究の始まりである。その後、富士通研、ベル研などで研究がなされた。これらの研究は強制汚染でのデバイス特性と金属汚染の基礎的な研究としては非常に興味深いものであるが、強制汚染は $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^2$ 程度と高濃度であるので、現実的な濃度での金属汚染とデバイス特性劣化の研究が必要であった。有機物汚染については最初の研究はIBMのKasiらによって報告されている。その後、ソニー、富士通研出研究された。しかしながら、ゲート酸化膜成長温度は700-900℃以上であるのに対して、大抵の有機物の沸点は400℃前後である。有機物がどのように関与してゲート酸化膜劣化を引き起こすかが不明瞭である。以上のことを鑑み、低濃度汚染によるデバイス特性劣化メカニズムを解明する必要がある。

本研究の目的は、歩留改善・維持のために各種汚染のデバイス特性を研究してその制御レベル、制御技術およびモニタリング技術を示すことである。さらに最先端デバイス開発におけるクリーン化技術の課題を示し、今後のクリーン化技術の方向性を示すことである。現実的な濃度での金属汚染とデバイス特性劣化の関係を見出すこと、大抵沸点が400℃前後である有機物がどのように関与してゲート酸化膜劣化を引き起こすかを明確にしてデ

バイス特性劣化メカニズムを解明することである。さらに各種不純物の洗浄は高濃度のRCA洗浄が主流である。微細化、高集積化によりダメージレス洗浄の要求、環境負荷、コスト低減のために純水ベースの洗浄液を開発すること、レジスト解像不良やCu配線の腐食や断線、異物形成に関与する酸性、アルカリ性ガスをモニタしてクリーンルームおよび装置内部の清浄化維持をする捕集効率の高い高感度なリアルタイムモニタを開発することである。

本研究の概要を記述する。最初にウェーハ表面に低濃度の各種汚染物を汚染させる方法を開発するためにウェーハ表面への各種汚染物の吸脱着特性を研究した。金属はその種類の違いによる吸着挙動を明確にして概ね  $1 \times 10^{12} \text{atoms/cm}^2$  以下レベルの低濃度汚染を実現した。有機物汚染に関しては  $400^\circ\text{C}$  程度で分解飛散されると考えられていた理論を覆し、有機物の種類によっては化学吸着して高温熱処理でもウェーハ表面に残存していることを明らかにした。有機物の汚染はレジスト剥離汚染、クリーンルーム暴露汚染と単独汚染のための蒸気汚染法を行い、実際に起こりうるレベルの強制汚染を実施した。金属汚染の測定法はその金属の性質を考慮して、VPD-AAS, VPD-ICPMS 法の他に DADD-ICPMS 法を用いた。有機物汚染に関しては熱処理による吸脱着挙動を明確にして、クリーンルームからの暴露汚染やレジスト剥離後の汚染を採用し、低濃度汚染を実現した。これらの汚染低濃度各種汚染を正確に分析するために最適な微量汚染分析技術の開発を行った。金属分析では、特に新材料系の回収率を 90%以上になるような回収液を開発した。有機物は沸点以上の温度でも種類によってはウェーハ上に残留することを明確にした。有機物の測定法は TD-GCMS 法に加えてそれを補完する TOF-SIMS 法を実施し、これらの汚染物の微量分析技術の開発を行った。そのうえでこれらの汚染とデバイス特性劣化の因果関係を見出すために実 TEG を作製して各種電気測定および少数キャリア再結合ライフタイム測定を実施した。デバイス特性の劣化と各種汚染濃度の関係を見出した。測定項目は初期耐圧測定、TDDB(Time Dependent Dielectric Breakdown)測定、C-V 特性 (容量・電圧)、I-V 特性(電流・電圧)である。少数キャリア再結合ライフタイムは  $\mu\text{PCD}$  法である。

次に、半導体デバイス特性劣化メカニズムについて記述する。各種汚染によるゲート耐圧劣化メカニズムについて汚染種ごとに詳細に記述する。金属汚染に関しては、ゲート酸化前に強制汚染させた。汚染の状態及び熱処理挙動によってゲート酸化膜の劣化状況の違いを明確にした。各種金属汚染はその周期表に示す性質によってゲート酸化膜耐圧劣化および少数キャリア再結合ライフタイム低下の度合いが異なることを明らかにした。Fe, Co, Cu 等の第一遷移元素はバルク内および酸化膜中に存在し、酸化膜耐圧並びに少数キャリア再結合ライフタイムを劣化させる。Al, Ge 等の半金属(3 族、4 族)元素はバルク内および酸化膜中に存在しても酸化膜耐圧並びに少数キャリア再結合ライフタイムの低下は起きない。アルカリ土類金属の Mg は電荷の影響で酸化膜耐圧を劣化させる。Hf, Zr は酸化膜中に存在しても酸化膜耐圧劣化の要因にはならないことを明らかにした。各種金属の導電性と絶縁性の違いで説明できる。以上の結果を踏まえた汚染管理が必要である。特に材料系で使用される金属はク

ロスコンタミネーションが懸念される。Cu は汚染管理を厳しくする必要があるが、Ge, Hf, Zr はあまり厳しい管理は必要ないと考える。

有機物汚染に関しては、解析・分析技術での吸着メカニズムを考慮してフタル酸エステル類の劣化メカニズムについて研究した。さらにレジスト剥離が不十分でウェーハ表面に残留している有機物の劣化メカニズムについて研究した。この研究は ITRS-FEP(Front End Process)の Surface Preparation の炭素の許容値の指針となった。有機物の半導体デバイスへの影響は多岐にわたる。今まで、有機物は 400℃程度で分解除去されると考えられてきたため、ゲート酸化膜耐圧への影響は不明瞭であった。しかし、一連の実験によって有機物は沸点を超えても、分解物がウェーハ表面に残存して、最終的にはアモルファスカーボンとなるため、酸化膜耐圧が劣化することが判明した。その劣化は、有機物があることで不均一に酸化膜が成長してしまう場合、膜厚が薄膜化してしまう場合などである。また、TEOS 酸化膜の様に有機物が酸化膜中に残り、膜質に影響を与え、膜質を劣化させてしまうことも明らかにした。

Cu 配線腐食、断線、異物形成は無機酸のみならず、有機溶剤の加水分解によって生成される有機酸も起因することを立証した。H<sub>2</sub>S の除去は通常は行われてこなかったが、立地条件として火山やごみ処理場に近い工場では外調機側で H<sub>2</sub>S 除去を行うようになってきている。クリーンルーム内および装置内にケミカルフィルター搭載が必須となった。リソグラフィー工程では有機酸の発生量の少ないイオン交換タイプが主流となっている。

各種汚染が半導体製造工程でウェーハ表面に吸着した場合に、少なからずデバイス特性劣化を引き起こすことを示した。制御方法として薬液洗浄技術がもっとも効果がある。そこで洗浄メカニズムを解明して環境負荷低減できる純水ベースの洗浄技術開発の研究開発を実施した。電解イオン水及び HClO<sub>3</sub> 水を開発した。電解イオン水のアノード側の研究を通して、洗浄メカニズムの解明に大いに役立った。この洗浄メカニズムを鑑み初めてのガス溶解水である HClO<sub>3</sub> 水を開発した。有機物と各種金属が同時に除去できる洗浄技術である。ゲート酸化膜特性において、HClO<sub>3</sub> 水は従来の洗浄と同等以上の結果を示した。環境負荷低減とコスト削減にも大きく寄与した。このようなガス溶解水は現在では機能水とよばれ H<sub>2</sub> 水など様々な用途で実用化されている。

クリーンルーム環境からウェーハへの酸性やアルカリ性ガス吸着を未然に防ぐために高感度モニタリング技術を研究し、クリーンルーム雰囲気中の酸塩基ガスの準リアルタイムモニタを開発した。連続モニタが可能であるため、突発的な濃度上昇などの対応が迅速にできて、半導体製品の歩留低下を最小限に食い止めることが可能となった。

次に、半導体の微細化、高集積化における問題点を示し、新乾燥洗浄技術及びウェーハ保管技術の必要性について示し、今後のクリーン化の役割を明確にした。微細化が進むと、材料ガスや薬液の残留、水分の残留そしてクリーンルームの温湿度の変動が起こった場合に以下のことが起きる可能性がある。それは各種膜との反応である。酸化膜の場合には、水分が存在することでシリカパーティクルが形成される。窒化膜は緻密で耐薬品性が強

く、通常の酸では溶解しないとされているが、ミクロには窒化膜は溶解してアンモニアが発生する。それにより、Cu 配線の腐食、断線及び異物形成が起きる。これも水が触媒となり、反応が促進する。窒化チタンでは腐食性の化合物とアンモニアが発生する。これらの問題は高アスペクト比構造で顕著となる。ドライプロセスのみならず、ウェットプロセス自身が汚染源、欠陥誘発因子となってきた。そこで、水分を完全に除去し、パターン倒壊と同時にパーティクル発生や配線や各種膜の溶解を阻止するために、いくつかの提案がされている。洗浄後に IPA(イソプロピルアルコール)置換し、超臨界 CO<sub>2</sub> 乾燥する技術やパターンキーパー剤による置換乾燥である。一部は実用化されている。ウェーハ保管技術として FOUP での通常保管だけではなく、N<sub>2</sub> パージしながら乾燥する技術や工程の待機時間や工程終了後に N<sub>2</sub> パージが行われ始めている。以上のように、今までの制御技術に加えて、分子同士の化学反応により発生する欠陥因子を制御する技術が必要となってきた。

最後に、本研究内容の総括をする。体系化されていなかった各種汚染と半導体デバイス特性の関係を明確にした。それに伴う基礎的な各汚染の吸着メカニズムおよび分析・解析技術、洗浄やモニタリングなどの制御技術を研究した。デバイス特性劣化メカニズムや劣化の度合いが違いことも明確にした。近年の最先端の半導体製造はクリーン化技術の観点から様々な問題があることを示した。